

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nlegungsschrift
⑩ DE 44 10 744 A 1

⑤① Int. Cl. 6:
B 01 J 35/04
B 01 D 53/86
F 01 N 3/28

②① Aktenzeichen: P 44 10 744.7
②② Anmeld tag: 28. 3. 94
②③ Offenlegungstag: 12. 10. 95

FK
FKHE
FK 865

③

DE 44 10 744 A 1

⑦① Anmelder:
EMITEC Gesellschaft für Emissionstechnologie mbH,
53797 Lohmar, DE

⑦④ Vertreter:
Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Frohwitter,
Geissler & Partner Patent- und Rechtsanwälte, 40474
Düsseldorf

⑦② Erfinder:
Bode, Hans, Prof. Dr. Ing., 42798 Remscheid, DE;
Harth, Stefan, 42477 Radevormwald, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Metallischer Wabenkörper mit erhöhtem elektrischen Widerstand

⑤⑦ Die Erfindung betrifft einen elektrisch leitfähigen metallischen Wabenkörper, insbesondere für elektrisch beheizbare katalytische Konverter in Abgasanlagen von Kraftfahrzeugen, wobei der Wabenkörper metallische Bestandteile aus einer hochtemperatur-korrosionsbeständigen Legierung auf Eisenbasis enthält, die einen Aluminiumanteil größer 6 Gew.-%, vorzugsweise von 6-12 Gew.-%, insbesondere 8-10 Gew.-%, und einen Chromanteil größer 16 Gew.-%, vorzugsweise von 16-22 Gew.-%, insbesondere 18-20 Gew.-%, aufweist.

DE 44 10 744 A 1

THIS PAGE BLANK (USPTO)



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 44 10 744 A 1**

⑤1 Int. Cl. 8:
B 01 J 35/04
B 01 D 53/86
F 01 N 3/28

②1 Aktenzeichen n: P 44 10 744.7
②2 Anmeldetag: 28. 3. 94
④3 Offenlegungstag: 12. 10. 95

FK
FKHE
FK 865

3

DE 44 10 744 A 1

⑦1 Anmelder:
EMITEC Gesellschaft für Emissionstechnologie mbH,
53797 Lohmar, DE

⑦4 Vertreter:
Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Frohwitter,
Geissler & Partner Patent- und Rechtsanwälte, 40474
Düsseldorf

⑦2 Erfinder:
Bode, Hans, Prof. Dr. Ing., 42798 Remscheid, DE;
Harth, Stefan, 42477 Radevormwald, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Metallischer Wabenkörper mit erhöhtem elektrischen Widerstand

⑤7 Die Erfindung betrifft einen elektrisch leitfähigen metallischen Wabenkörper, insbesondere für elektrisch beheizbare katalytische Konverter in Abgasanlagen von Kraftfahrzeugen, wobei der Wabenkörper metallische Bestandteile aus einer hochtemperatur-korrosionsbeständigen Legierung auf Eisenbasis enthält, die einen Aluminiumanteil größer 6 Gew.-%, vorzugsweise von 6-12 Gew.-%, insbesondere 8-10 Gew.-%, und einen Chromanteil größer 16 Gew.-%, vorzugsweise von 16-22 Gew.-%, insbesondere 18-20 Gew.-%, aufweist.

DE 44 10 744 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 08. 95 508 041/23

8/29



Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen elektrisch leitfähigen metallischen Wabenkörper, insbesondere für elektrisch beheizbare katalytische Konverter in Abgasanlagen von Kraftfahrzeugen.

Verschiedene Bautypen von solchen elektrisch beheizbaren Wabenkörpern sind im Stand der Technik bekannt, beispielsweise aus der WO 89/10471, der WO 93/21430, der WO 92/31636 oder der WO 92/02714.

Viele der nach dem Stand der Technik bekannten Wabenkörper weisen einen speziellen Aufbau auf, um den elektrischen Widerstand zu erhöhen. Insbesondere sind verschlungene oder mäanderförmige Strompfade bekannt. Aus der WO 92/13635 ist beispielsweise auch bekannt, Bleche mit Schlitzten zu verwenden, um den elektrischen Widerstand zu erhöhen bzw. inhomogen zu verteilen. Die bekannten Maßnahmen erlauben es prinzipiell, den elektrischen Widerstand unabhängig von dem Volumen des metallischen Wabenkörpers einzustellen, erfordern jedoch unter Umständen komplizierte Strukturen, um einen genügend hohen Widerstand zu erreichen. Solche Strukturen sind in ihrem Schwingungsverhalten unter Umständen nachteilig, so daß eine immer weitere Erhöhung des elektrischen Widerstandes schwierig ist.

Bei extrudierten elektrisch leitfähigen Wabenkörpern aus Metallpulver oder einer Mischung von Keramik- und Metallpulver ist es zwar prinzipiell möglich, den Anteil an nicht leitendem Material zu erhöhen, jedoch wirkt sich dies nachteilig auf die Stabilität aus und ist für besonders dünnwandige extrudierte Wabenkörper nur schwer anwendbar.

Wegen der hohen thermischen und korrosiven Belastung in Abgassystemen von Kraftfahrzeugen, in denen solche Wabenkörper typischerweise eingesetzt werden, ist es bisher üblich, ferritische oder austenitische Edelstahllegierungen einzusetzen, wobei typischerweise Eisenbasislegierungen mit einem Aluminiumanteil bis 6% und einem Chromanteil von 18 bis 20% eingesetzt wurden. Bleche mit einem wesentlich höheren Aluminiumanteil lassen sich nur schwer walzen, so daß derartige Werkstoffe bei gewalzten Blechen kaum eingesetzt werden konnten. Bei Metallpulvern für extrudierte Wabenkörper wurden auch höhere Aluminiumanteile eingesetzt, jedoch gleichzeitig dann immer der Chromanteil entsprechend gesenkt. Eine Bestrebung, den elektrischen Widerstand eines elektrisch leitfähigen metallischen Wabenkörpers nicht konstruktiv, sondern über die Verwendung des Materials zu beeinflussen, ist im Stand der Technik nicht feststellbar.

Ausgehend davon ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen elektrisch leitfähigen metallischen Wabenkörper mit erhöhtem Widerstand zu schaffen, bei der der Widerstand durch geeignete Wahl des Materials höher als bei konstruktiv gleichartigen Wabenkörpern aus herkömmlichem Material ist.

Zur Lösung dieser Aufgabe dient ein elektrisch leitfähiger metallischer Wabenkörper, der metallische Bestandteile aus einer hochtemperaturkorrosionsbeständigen Legierung auf Eisenbasis enthält, die einen Aluminiumanteil von 6 bis 12%, vorzugsweise 8 bis 10%, und einen Chromanteil von 16 bis 22%, vorzugsweise 18 bis 20% (alle Angaben Gewichtsprozente) aufweist. Es hat sich überraschenderweise herausgestellt, daß der Aluminiumanteil auf den elektrischen Widerstand typischer hochtemperaturkorrosionsbeständiger Legierungen einen massiven Einfluß hat und auch ein erhöhter

Chromanteil den Widerstand erhöht. Wie anhand der Zeichnung näher erläutert wird, bewirken Steigerungen des Aluminiumanteils, des Chromanteils und/oder des Siliziumanteils jeweils eine Steigerung des elektrischen Widerstandes. Soll gleichzeitig die Korrosionsbeständigkeit erhöht werden, was insbesondere in extrudierten Wabenkörpern wegen der großen einem korrosiven Angriff ausgesetzten Oberfläche erforderlich ist, so können in der Legierung zusätzliche Anteile an seltenen Erden, insbesondere Cer und/oder Yttrium eingesetzt werden, wobei Anteile bis zu 2%, vorzugsweise bis zu 1% sinnvoll sind. Zusätzlich kann der elektrische Widerstand unter Umständen auch durch Einsatz anderer seltener Erden, wie zum Beispiel Gadolinium, die einen besonders hohen spezifischen elektrischen Widerstand aufweisen, erhöht werden, was jedoch unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten abzuwägen ist.

Besonders bevorzugt soll der Anteil an Chrom und Aluminium zusammen in der Legierung mindestens 24% betragen, da dann sowohl ein hoher spezifischer Widerstand wie auch eine gute Korrosionsbeständigkeit erreicht wird.

Die vorgeschlagene Legierungszusammensetzung eignet sich sowohl für die in extrudierten Wabenkörpern verwendeten Metallkörner wie auch für die Verwendung in aus Metallblechlagen aufgebauten Wabenkörpern. Da sich Bleche mit hohem Aluminiumanteilen nur schwer walzen lassen, bietet sich hier eine Technologie an, bei der dünne Bleche direkt durch Abgießen aus einer Schmelze und schnelles Abkühlen erzeugt werden. So hergestellte Bleche wurden aus Kostengründen bisher für herkömmliche metallische Wabenkörper kaum eingesetzt, insbesondere auch weil sich dieses Herstellungsverfahren nicht für die Herstellung von Blechstreifen großer Breite eignet. Typische elektrisch leitfähige Wabenkörper sind jedoch aus relativ schmalen Blechlagen hergestellt, von beispielsweise 1 bis 6 cm, so daß der Nachteil zu geringer Breite hier keine Rolle spielt. Da außerdem elektrisch leitfähige Wabenkörper hochwertige Produkte sind und durch den erhöhten Widerstand der Bleche andere aufwendige konstruktive Maßnahmen vermieden werden können, ist hier die Verwendung von aus der Schmelze direkt hergestellten dünnen Blechen wirtschaftlich sinnvoll.

Die vorliegende Erfindung hat einen weiteren entscheidenden Vorteil. Bei herkömmlichen elektrisch beheizbaren metallischen Wabenkörpern sinkt der Widerstand zu Beginn seiner Lebensdauer durch den Einsatz in hohen Temperaturen zunächst deutlich ab. Dies ist darauf zurückzuführen, daß zu Anfang des Betriebes Aluminium nach außen diffundiert und an der Oberfläche eine schützende Aluminiumschicht bildet. Erst wenn dieser Vorgang weitgehend abgeschlossen ist, steigt der Widerstand wieder langsam an, ohne daß jedoch der Anfangswert wieder ganz erreicht wird. Insbesondere das starke Absinken des Widerstandes zu Beginn des Einsatzes ist unerwünscht und erschwert die Auslegung von elektrisch beheizbaren katalytischen Konvertern. Der genannte nachteilige Effekt tritt um so stärker auf, je größer die Oberfläche der metallischen Bauteile im Wabenkörper im Verhältnis zu ihrem Volumen ist. Besonders stark ist daher der Effekt bei aus feinem Pulver hergestellten extrudierten Wabenkörpern. Durch den hohen erfindungsgemäßen Aluminiumanteil wird der prozentuale Anteil, um den sich der Widerstand anfangs verringert, naturgemäß gesenkt, da zur Bildung der schützenden Oberflächenschicht immer die gleiche Menge Aluminium notwendig ist und daher bei hohen

Aluminiumanteilen nur ein relativ geringer Anteil des Aluminiums hierfür verbraucht wird. Die Auslegung von elektrisch beheizbaren Wabenkörpern auch unter Berücksichtigung eines Abfalls des Widerstandes in der Anfangsbetriebsphase wird durch den hohen Aluminiumgehalt daher erheblich erleichtert.

Im folgenden werden in der Zeichnung anhand von Diagrammen die Untersuchungsergebnisse, auf denen die vorliegende Erfindung aufbaut, dargestellt, und zwar zeigen:

Fig. 1 die Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes einer Fe-Cr-Al-Legierung mit 20% Chrom bei unterschiedlichen Aluminiumgehalten,

Fig. 2 die Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes einer Fe-Cr-Al-Legierung bei unterschiedlichem Chromgehalt,

Fig. 3 die Abhängigkeiten des elektrischen Widerstandes vom Chrom und Aluminiumgehalt,

Fig. 4 und 5 den Einfluß von Silizium bei Fe-Cr-Legierungen,

Fig. 6 die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes bei rasch erstarrten Werkstoffen in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt,

Fig. 7 die Veränderung des elektrischen Widerstandes bei einem Werkstoff nach dem Stand der Technik in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit bei 1000°C,

Fig. 8 die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes bei erfindungsgemäßen Werkstoffen in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit,

Fig. 9 einen Vergleich zwischen dem elektrischen Widerstand herkömmlicher Werkstoffe und erfindungsgemäßer rasch erstarrter Werkstoffe.

In Fig. 1 sind für verschiedene Legierungszusammensetzungen die Widerstandskurven in Abhängigkeit von der Temperatur abgebildet. Ist ein negativer Temperaturkoeffizient des Widerstandes selbst schon selten genug bei metallischen Werkstoffen, so ist er im Fall der oberen Kurve mit 20% Cr und 7,6% Al völlig überraschend, weil die hier diskutierten Fe-Cr-Al-Legierungen ferromagnetisch sind und der Ferromagnetismus sonst im Sinne eines verstärkt positiven Temperaturkoeffizienten zu wirken scheint.

In Fig. 2 ist gezeigt, wie sich verschiedene Legierungszusammensetzungen der Elemente Eisen, Chrom und Aluminium auf den elektrischen Widerstand auswirken. Mit Eisen-Chrom-Aluminium-Legierungen können beispielsweise mit Silizium als zusätzlichem Legierungselement Widerstandswerte von bis zu 2,0 Ω mm²/m und mehr erreicht werden.

Fig. 3 kann für die eisenreichen Eisen-Chrom-Aluminium-Legierungen eine bestimmte Zusammensetzung entnommen werden, um einen bestimmten Widerstandswert bei RT einzustellen.

In Fig. 4 ist die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes von verschiedenen Fe-Cr-Si-Legierungen bei 20°C mit 30% Chrom gezeigt, während Fig. 5 eine Widerstandskurve für verschiedene Siliziumgehalte bei 30% Chrom aufgetragen sind. Silizium erhöht den elektrischen Widerstand in Eisen-Chrom-Legierungen beträchtlich und erniedrigt deren Temperaturkoeffizienten. In Fig. 4 ist der Verlauf einiger Kurven für den spezifischen elektrischen Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur bei ausgewählten Siliziumgehalten dargestellt. Eine Widerstandskurve für verschiedene Siliziumgehalte bei 30% Chrom ist in Fig. 5 wiedergegeben.

In Fig. 6 sind Widerstandskurven der rasch erstarrten Werkstoffe (c) C 3445 mit 7,3% Al (23,8% Cr, 7,3% Al,

0,21% Si) sowie (d) KA 779 mit 13,9% Al (auch enthaltend 18,4% Cr) dargestellt. Für diese rasch erstarrten Werkstoffe (c und d) ergab sich eine beachtliche Widerstandssteigerung beider Proben gegenüber dem Werkstoff CrAl 20 5 (C, Mn, Si, Co enthaltende Legierung mit 20% Chrom und 5% Aluminium).

Die Abhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes für diesen Werkstoff CrAl 20 5 bei verschiedenen Auslagerungszeiten ergibt sich aus der Darstellung nach Fig. 7. Zwei wesentliche Punkte zur Deutung des Verlaufes der Widerstandskurve in Fig. 7 sind die Änderung der Konzentrationsverteilung des Aluminiums in den Werkstoffen und die sich ändernden Gefügestrukturen. Dabei hat die Konzentrationsverteilung des Aluminiums eine große Bedeutung.

Die Abhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes für die erfindungsgemäßen Werkstoffe C 3445 (c) und KA 779 (d) bei verschiedenen Auslagerungszeiten ist in Fig. 8 dargestellt. Auch für diese rasch erstarrten Proben läßt sich nach 200 Stunden Auslagerungszeit ein Wandern des Legierungsbestandteils Aluminium an die Oberfläche der Folien feststellen. Es hat sich gezeigt, daß diese durch rasche Erstarrung hergestellten Materialien nach thermischer Belastung eine merkbar dünnere Oxidschicht bilden. Weil in diesem Fall weniger Aluminium an der Bildung der Oxidschicht beteiligt ist, läßt sich auch der prozentual weniger starke Abfall der Widerstandskurve bei ca. 50 Stunden Auslagerungszeit für die Werkstoffe (c und d) gegenüber (a) erklären, wie dies durch Vergleich von Fig. 7 und 8 erkennbar ist. Die prozentual geringere Abnahme des Aluminiums im Kernbereich begünstigt auch die Konservierung des hohen spezifischen elektrischen Widerstandes.

In Fig. 9 sind die Widerstandskurven der erfindungsgemäßen Werkstoffe sowie der beiden bekannten Legierungen CrAl 20 5 und Nicrofer 6025 dargestellt. Es ergibt sich aus einem Vergleich, daß die erfindungsgemäß zubereitete und behandelte Legierung einen wesentlichen höheren spezifischen elektrischen Widerstand aufweist als die bekannten.

Patentansprüche

1. Elektrisch leitfähiger metallischer Wabenkörper, insbesondere für elektrisch beheizbare katalytische Konverter in Abgasanlagen von Kraftfahrzeugen, dadurch gekennzeichnet, daß der Wabenkörper metallische Bestandteile aus einer hochtemperaturkorrosionsbeständigen Legierung auf Eisenbasis enthält, die einen Aluminiumanteil größer 6 Gew.-%, vorzugsweise von 6—12 Gew.-%, insbesondere 8—10 Gew.-%, und einen Chromanteil größer 16 Gew.-%, vorzugsweise von 16—22 Gew.-%, insbesondere 18—20 Gew.-%, aufweist.
2. Wabenkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung einen Siliziumanteil oberhalb von 0,6 Gew.-% aufweist.
3. Wabenkörper nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung einen Anteil von bis zu 2 Gew.-% seltene Erden, vorzugsweise Yttrium und/oder Cer, insbesondere bis zu 1 Gew.-% enthält.
4. Wabenkörper nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung mindestens ein Element der seltene Erden wie Gadolinium mit einem hohen spezifischen elektrischen Widerstand ent-

hält.

5. Wabenkörper nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Chrom und Aluminium zusammen mindestens 24 Gew.-% beträgt.

5

6. Wabenkörper nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er ein extrudierter Wabenkörper aus Metallpulver oder einer Mischung aus Keramik- und Metallpulver ist.

7. Wabenkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Wabenkörper ein aus Metallblechlagen aufgebauter Körper ist, wobei die Bleche insbesondere durch schnelles Abschrecken aus einer Schmelze hergestellt sind.

10

8. Wabenkörper nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Aluminiumgehalt der Legierung umso höher ist, je größer die Oberfläche der metallischen Bestandteile im Verhältnis zu deren Volumen ist.

15

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

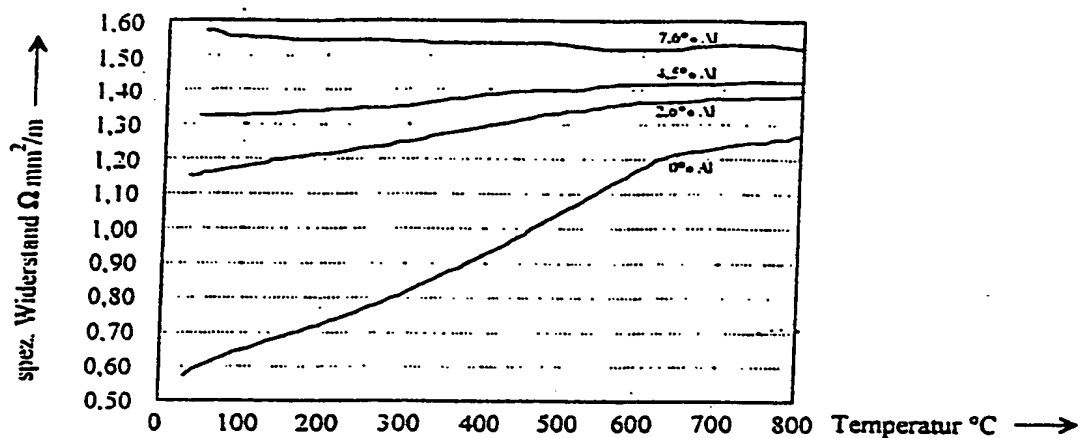


Fig. 1

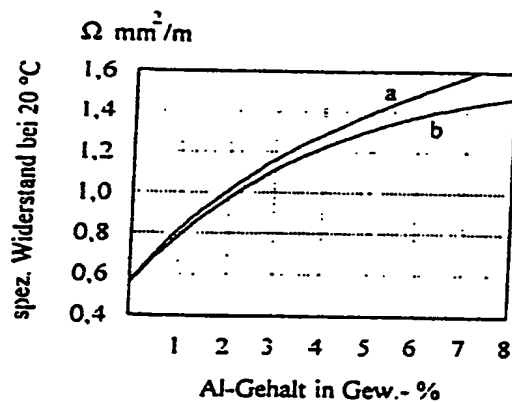


Fig. 2

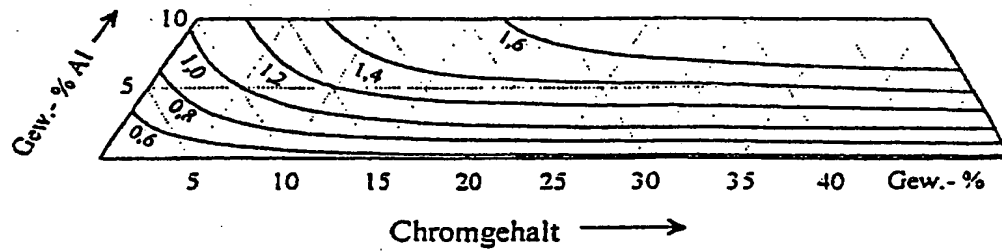
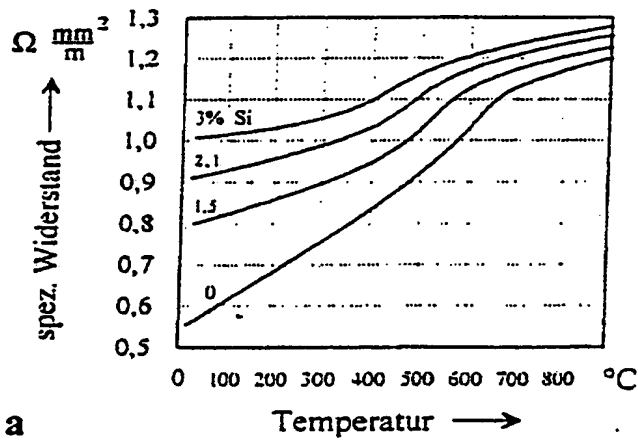
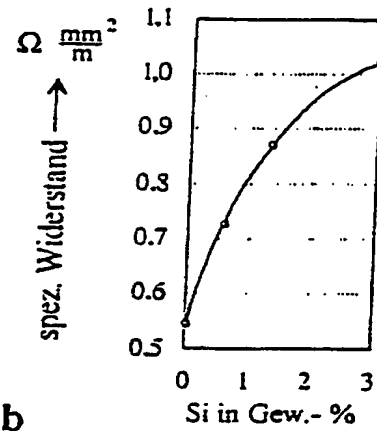


Fig. 3



a

Fig. 4



b

Fig. 5

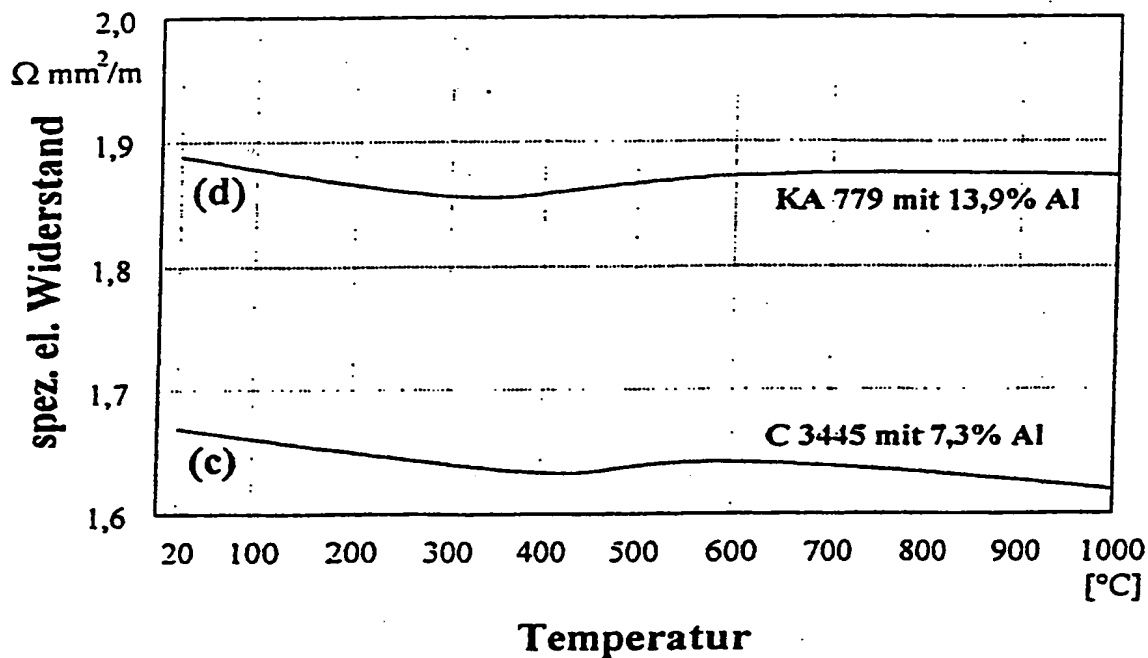


Fig. 6

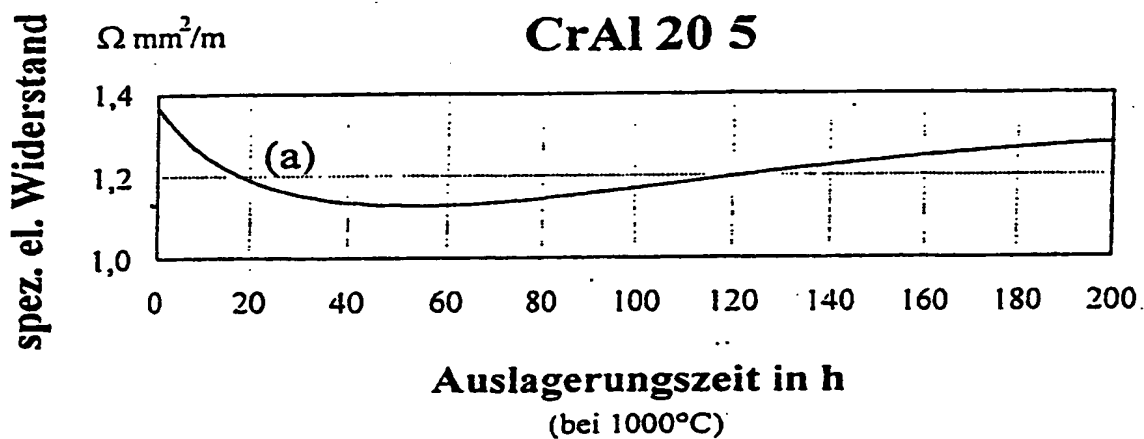


Fig. 7

spez. el. Widerstand

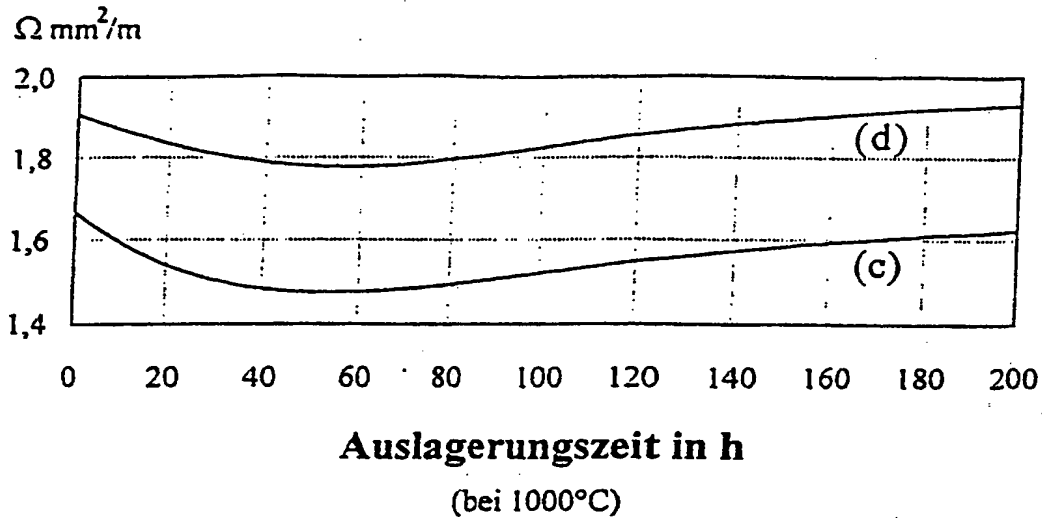
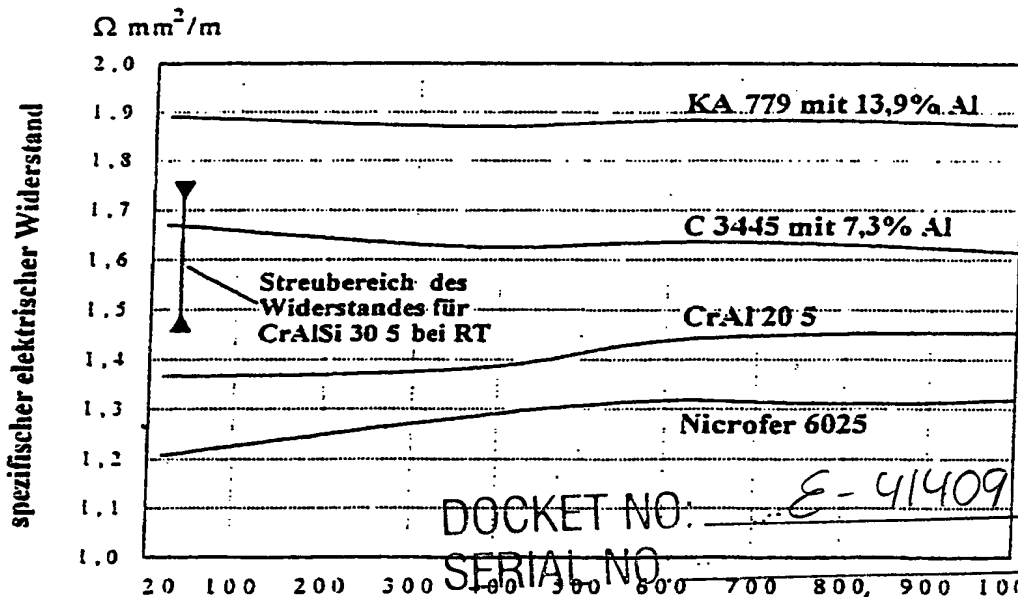


Fig. 8



DOCKET NO: E-41409

SERIAL NO.

APPLICANT: Ludwig Reichle

TEMPERATURE LERNER AND GREENBERG P.A.

P.O. BOX 2480

Fig. 9 HOLLYWOOD, FLORIDA 33022

TEL. (954) 925-1100